

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-296922

(43)公開日 平成5年(1993)11月12日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
G 0 1 N 21/35

識別記号 庁内整理番号  
Z 7370-2 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-96251

(22)出願日 平成4年(1992)4月16日

(71)出願人 000004330

日本無線株式会社

東京都三鷹市下連雀5丁目1番1号

(72)発明者 東 陽二

東京都三鷹市下連雀5丁目1番1号 日本  
無線株式会社内

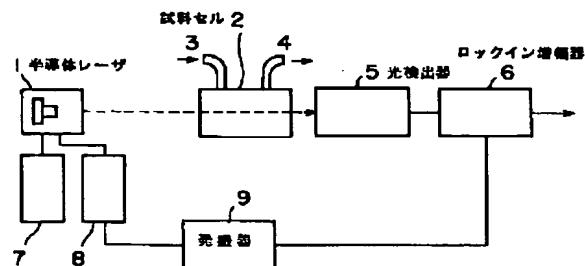
(74)代理人 弁理士 後藤 洋介 (外2名)

(54)【発明の名称】 炭素同位体分析装置

(57)【要約】

【目的】 高感度で精度良く、しかも、水分等のスペクトルの影響を受けずに炭素の同位体比をトレース可能な炭素同位体分析装置を提供する。

【構成】 被検物たる<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>と<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>とを試料セル2内に入れ、これに近赤外域の半導体レーザ光を照射して一部を共鳴吸収させるとともに、各CO<sub>2</sub>により異なる強度の残余光を光検出器5で検出してロックイン增幅器6に導く。ロックイン増幅器6では、半導体レーザ1の発光波長が6253.73 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトルと、同じく発光波長が6253.90 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトルの強度比を検出する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光吸収スペクトル強度比に基づいて複数の炭素同位体 $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ とが混在する被検物の同位体比を検出する同位体分析装置において、近赤外線の半導体レーザと、この半導体レーザの発振波長を掃引する手段と、この半導体レーザに周波数変調をかける周波数変調手段と、この半導体レーザより発せられた前記複数の炭素同位体が混在する被検物を通過したレーザ光を検出する光検出器と、前記周波数変調手段にて得られた変調周波数と前記光検出器で検出した前記レーザ光の信号周波数との整合を検出するロックイン增幅器とを有し、前記半導体レーザの発光波長が、波数 $6253.73 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{12}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルと、同じく発光波長が波数 $6253.90 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{13}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルとの強度比を検出するようにしたことの特徴とする炭素同位体分析装置。

【請求項2】 前記光吸収スペクトル強度比が、前記半導体レーザの発光波長が波数 $6254.67 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{12}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルと、発光波長が波数 $6255.14 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{13}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルとの強度比、

発光波長が波数 $6255.58 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{12}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルと、発光波長が波数 $6255.14 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{13}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルとの強度比、

発光波長が波数 $6257.29 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{12}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルと、発光波長が波数 $6257.51 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{13}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルとの強度比、

発光波長が波数 $6258.88 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{12}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルと、発光波長が波数 $6258.64 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{13}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルとの強度比、

発光波長が波数 $6261.01 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{12}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルと、発光波長が波数 $6260.80 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{13}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルとの強度比、

発光波長が波数 $6261.65 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{12}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルと、発光波長が波数 $6261.83 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{13}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルとの強度比、

発光波長が波数 $6252.77 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{12}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルと、発光波長が波数 $6252.63 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{13}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルとの強度比、

発光波長が波数 $6251.77 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{12}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルと、発光波長が波数 $6251.32 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{13}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルとの強度比、

発光波長が波数 $6249.67 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{12}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルと、発光波長が波数 $6249.98 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{13}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルとの強度比、

発光波長が波数 $6228.69 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{12}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルと、発光波長が波数 $6228.44 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{13}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルとの強度比、

発光波長が波数 $6231.72 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{12}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルと、発光波長が波数 $6232.03 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ の

$^{13}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルとの強度比、発光波長が波数 $6233.19 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{12}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルと、発光波長が波数 $6233.77 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{13}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルとの強度比、発光波長が波数 $6226.35 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{12}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルと、発光波長が波数 $6226.59 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{13}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルとの強度比、発光波長が波数 $6223.13 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{12}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルと、発光波長が波数 $6222.79 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ のときの $^{13}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルとの強度比であることを特徴とする請求項1記載の炭素同位体分析装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、複数の炭素同位体が混在する試料物質に光を照射し、その光吸収スペクトル強度比に基づいて同位体の比率を求める炭素同位体分析装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】自然界には同位体が僅かに存在し、この同位体の変化をトレースすることにより、医学分野では病気の診断、農業分野では光合成の研究・植物の代謝作用の研究、地球科学分野では生態系のトレースに利用できる。

【0003】このような用途に使われる同位体としては、窒素、炭素がある。特に、炭素では、質量数12の炭素（以下 $^{12}\text{C}$ と略記する）と質量数13の炭素（以下 $^{13}\text{C}$ と略記する）の安定同位体がある。これら安定同位体は、放射性同位体のように放射線被爆が無く、取り扱いが容易なため、医療分野での利用が積極的に研究されている。

【0004】上記安定同位体の分析装置として、従来より使用されている装置の一例が図4に示されている。図中、10は赤外域の発光波長範囲の広いランプ、11は試料セル、12は試料ガス導入口、13は試料ガス排出口、14は分散型分光器、15はミラー、16は回折格子、17はスリット、18は光検出器である。

【0005】この装置で、試料ガスは、試料ガス導入口12から試料セル11内に導入され、試料ガス排出口13より排出される。ランプ10から出た光は試料セル11に入射し、試料セル11内の試料ガスと相互作用して一部が共鳴吸収される。残余の光が試料セル11を通して分散型分光器14に入り、ミラー15でビーム方向が変えられ、回折格子16に照射される。そして、回折格子16で波長分散がなされ、スリット17で波長選択された波長の光強度が光検出器18で検出される。ここで回折格子16の角度をθ方向に連続的に回転することにより選択波長がえられ、試料ガスの光吸収スペクトルが測定される。

【0006】なお、測定にあたって、炭素は赤外域の光

と直接共鳴しないので、予め二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )にした後に試料セル11へ導入され、そのスペクトルが測定されることになる。また、二酸化炭素 $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ には質量差があるので、ごく僅かに光吸収周波数が異なる。従って、回折格子16を回転して角度θを変えて $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ との光吸収スペクトルをほぼ同時に測定し、両者の吸収強度の比を求めることにより炭素同位体比の変化がトレースできる。

【0007】ところで、 $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルの微細構造(振動・回転スペクトル)は、夫々図4(a) (b)のようになっており、両者のスペクトルのずれは僅かである。また、この微細構造の各スペクトル幅は試料ガス圧力760 Torrでは0.1 [cm<sup>-1</sup>]、数Torrでは0.01 [cm<sup>-1</sup>]程度と非常に狭い。更に、 $^{13}\text{CO}_2$ ／ $^{12}\text{CO}_2$ の天然存在比は約1%であるので、 $^{12}\text{CO}_2$ の光吸収強度は $^{13}\text{CO}_2$ よりも100倍程度強い。

【0008】このようなスペクトルを正確に測定するには、0.001 [cm<sup>-1</sup>]以上のスペクトル分解能が必要であるが、従来の分析装置のスペクトル分解能は1 [cm<sup>-1</sup>]程度であり、 $\text{CO}_2$ ガスの光吸収スペクトル幅よりも広いので、微細構造の各スペクトルを分離して測定できない。その結果、炭素同位体相互の光吸収スペクトルの影響を受け、正確なスペクトルを測定できない。そのため、図5に示すような $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ のスペクトルが重なったスペクトルを測定していた。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】このような相互の影響を受けるスペクトルでは、例えば、 $^{12}\text{CO}_2$ の濃度がごく僅か変化しても、 $^{13}\text{CO}_2$ のスペクトルが影響を受けて測定誤差が発生する。従来の分析装置では、測定スペクトルに基づいて相互の重なり量を計算で求めて補正しているが、その補正ではスペクトル相互の重なり量を充分に取り除けないので、精度良く同位体比の変化をトレースできない。

【0010】また、試料ガス中には $\text{CO}_2$ ガス以外にも多くの不純物が含まれており、その不純物も光を吸収するので、不純物の光吸収スペクトルが $\text{CO}_2$ ガスのスペクトルの近辺に存在すると影響を受け、測定誤差となる。この不純物の影響を極力除去するためにはスペクトル分解能を高くする必要があるが、前述のように、従来の分析装置はスペクトル分解能が低い。

【0011】更に、ごく微量の炭素同位体の変化を検出するためには、光吸収スペクトルを高感度で検出する必要がある。上記した従来の分析装置では、スリット17の幅を広くとると感度を高くできるが、分解能が低くなるという相反する関係があり、感度と精度とを両立させることは難しい。

【0012】本発明の課題は、炭素同位体相互の光吸収の影響や不純物のスペクトル、外乱の影響を受けること

なく、高感度で精度良く炭素の同位体比をトレース可能な炭素同位体分析装置を提供することにある。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、発光スペクトル幅の非常に狭い近赤外域の半導体レーザを波長可変光源とし、これを試料ガスに照射して、 $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ との光吸収スペクトルの強度比を検出するようにしたものである。

#### 【0014】

具体的に説明すると、AlGaAs系又はInGaAsP系材料を用いた近赤外域の半導体レーザは、光通信、光情報処理用として精力的に研究・開発され、小型、高効率、高信頼性になっている。鉛塩系材料の赤外域半導体レーザは、常温で発振しないので、液体ヘリウムや液体窒素等による大型の冷却機が必要となるが、近赤外域の半導体レーザは常温で発振し、ヘルチエ素子を用いて半導体レーザの温度を制御すれば波長可変光源となる。

【0015】このような実用上優れた特徴を持つ近赤外域の半導体レーザを用いれば、装置全体が非常に小型化でき、取扱が容易で且つ信頼性の高い装置が実現できる。この種の近赤外域の半導体レーザの発振スペクトル幅は、0.0003～0.002 [cm<sup>-1</sup>]と非常に狭いので、この半導体レーザの発振波長を掃引することで、 $\text{CO}_2$ の振動、回転の各スペクトルが容易に測定可能となる。

【0016】但し、測定可能な振動、回転の各スペクトルには、同位体比測定に適したスペクトルと適さないスペクトルがある。そのため、同位体比の測定に際しては、以下の条件を満たす最適なスペクトルを選択する必要がある。

【0017】(1)  $^{13}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルの吸収強度は、 $^{12}\text{CO}_2$ の吸収強度より2桁程度弱いため、 $^{13}\text{CO}_2$ の光吸収強度が強く、且つ、 $^{12}\text{CO}_2$ のスペクトルの影響を受けないスペクトルを選択する。

【0018】(2) 近赤外域で測定される $\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルは、 $\text{CO}_2$ 分子の振動、回転スペクトルを測定するが、目的とする振動、回転スペクトル以外にも微弱な他の振動、回転スペクトルが多く存在しているため、他の振動、回転スペクトルの影響を受けないスペクトルを選択する。

【0019】(3)  $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ の光スペクトルをほぼ同時に測定し、その吸収強度比より同位体比を求めるので、 $^{13}\text{CO}_2$ の吸収スペクトルと $^{12}\text{CO}_2$ の吸収スペクトルとが適当な間隔で近接していること。

【0020】(4) 試料ガス中には同位体ガス以外に多くの不純物、特に水分が含まれているため、この水分の光吸収スペクトルの影響を受けないスペクトルを選択する。

【0021】上記条件を具備するスペクトルを近赤外域で探した結果、非常に僅かしかないことが判明した。

【0022】そこで、本発明では、光吸収スペクトル強度比に基づいて複数の炭素同位体 $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ と

が混在する被検物の同位体比を検出する同位体分析装置において、近赤外線の半導体レーザと、この半導体レーザの発振波長を掃引する手段と、この半導体レーザに周波数変調をかける周波数変調手段と、この半導体レーザより発せられ前記複数の炭素同位体が混在する被検物を通過したレーザ光を検出する光検出器と、前記周波数変調手段にて得られた変調周波数と前記光検出器で検出した前記レーザ光の信号周波数との整合を検出するロックイン増幅器とを有し、その半導体レーザの発光波長が、\*

\* 波数  $6253.73 \pm 0.2 [\text{cm}^{-1}]$  のときの  $^{12}\text{CO}_2$  の光吸収スペクトルと、同じく発光波長が波数  $6253.90 [\text{cm}^{-1}]$  のときの  $^{13}\text{CO}_2$  の光吸収スペクトルとの強度比を検出するようにした。

【0023】なお、光吸収スペクトル強度比の検出には、上記半導体レーザの発光波長の組合せの外、表1の各左欄と右欄との組合せを用いることができる。

【0024】

【表1】

$^{12}\text{CO}_2 (\text{cm}^{-1})$	$^{13}\text{CO}_2 (\text{cm}^{-1})$
6254. 67 ± 0. 2	6255. 14 ± 0. 2
6255. 58 ± 0. 2	6255. 14 ± 0. 2
6257. 29 ± 0. 2	6257. 51 ± 0. 2
6258. 88 ± 0. 2	6258. 64 ± 0. 2
6261. 01 ± 0. 2	6260. 80 ± 0. 2
6261. 65 ± 0. 2	6261. 83 ± 0. 2
6252. 77 ± 0. 2	6252. 63 ± 0. 2
6251. 77 ± 0. 2	6251. 32 ± 0. 2
6249. 67 ± 0. 2	6249. 98 ± 0. 2
6228. 69 ± 0. 2	6228. 44 ± 0. 2
6231. 72 ± 0. 2	6232. 03 ± 0. 2
6233. 19 ± 0. 2	6233. 77 ± 0. 2
6226. 35 ± 0. 2	6226. 59 ± 0. 2
6223. 13 ± 0. 2	6222. 79 ± 0. 2

### 【0025】

【作用】本発明の炭素同位体分析装置は、近赤外域の半導体レーザの  $^{12}\text{CO}_2$  と  $^{13}\text{CO}_2$  との相互影響、水分の影響を受けない発振波長を掃引し、周波数変調手段で変調されたレーザ光を炭素同位体が混在する被検物に入射する。入射されたレーザ光は炭素同位体と相互作用して一部が共鳴吸収される。そして残余の光が光検出器で検出され、ロックイン増幅器にて  $^{12}\text{CO}_2$  と  $^{13}\text{CO}_2$  の光吸収スペクトルが測定される。

【0026】 $^{12}\text{CO}_2$  と  $^{13}\text{CO}_2$  には質量差があるので、ごく僅かに光吸収周波数が異なる。従って、各光吸収スペクトルをほぼ同時に測定し、両者の吸収強度の比を求めることにより炭素同位体比の変化がトレースされる。

【0027】なお、半導体レーザの発光波長が  $6253.73 \pm 0.2 [\text{cm}^{-1}]$  のときの  $^{12}\text{CO}_2$  の光吸収スペクトルと、同じく発光波長が  $6253.90 [\text{cm}^{-1}]$  のときの  $^{13}\text{CO}_2$  の光吸収スペクトルとの組合せ、及び、表1の各左欄と右欄との組合せは、適当な間隔で近接しており、 $^{13}\text{C}$

$\text{O}_2$  の光吸収スペクトルが  $^{12}\text{CO}_2$  のスペクトルの影響を受けることがない。

【0028】

【実施例】以下、図面を参照して本発明の実施例を詳細に説明する。

【0029】図1は本発明を適用する炭素同位体分析装置の実施例のブロック図であり、1は近赤外域の半導体レーザ、2は  $^{12}\text{CO}_2$  及び  $^{13}\text{CO}_2$  が混在する試料ガスを収納する試料セル、3は試料ガス導入口、4は試料ガス排出口、5は光検出器、6はロックイン増幅器、7は半導体レーザ1の波数を掃引するための温度制御部、8は半導体レーザ1の光出力を制御するための電流制御部、9は電流制御部8に変調周波数を与える発振器である。

【0030】上記構成の装置で、近赤外域の半導体レーザ1は、常温で連続発振し、半導体レーザ1の温度又は駆動電流を掃引することにより波長可変光源となる。半導体レーザ1の発光波数は、温度制御部7により温度を掃引されて、波数  $6253.90 [\text{cm}^{-1}]$  と波数  $6253.73 [\text{cm}^{-1}]$

-<sup>1</sup>] 近辺が連続掃引される。また、電流制御部8により適当な光出力となるように、半導体レーザ1の駆動電流が制御されている。更に、発振器9の信号により電流変調され、僅かに周波数変調がかけられている。

【0031】このように、波数掃引・周波数変調された半導体レーザ1からのレーザ光は、試料セル2に入射され、ここで、セル内の<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>ガス及び<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>ガスと相互作用して一部が吸収される。試料セル2からの出射レーザ光は、光検出器5で検出される。検出された光信号は、ロックイン増幅器6で発振器9と同期のとれた信号のみが検出される。その結果、半導体レーザ1の光強度のドリフトが除去でき、S/N比の良い信号が検出できる。

【0032】このようにして検出された光信号は、光吸収強度の1次微分となっている。従って、本実施例により形成された図2の赤外吸収スペクトル図において、波数6253.90 [cm<sup>-1</sup>] と波数6253.73 [cm<sup>-1</sup>] での両検出信号のピーク値、又は、吸収の面積を求めて吸収量の比を求めれば、試料セル2内に混在する<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>ガスと<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>ガスとの比、即ち、同位体比が容易に求められる。

【0033】更に、発振器9で発振した信号の2倍の周波数成分のみをロックイン増幅器6で検出すれば、光吸収強度の2次微分形状が測定できる。前記と同様、波数6253.90 [cm<sup>-1</sup>] と波数6253.73 [cm<sup>-1</sup>] での両検出信号のピーク値の比を求めれば、同位体比が容易に求まる。しかもこの方式では、光吸収強度の2次微分形状を測定しているので、半導体レーザ1から出射された1次変化、2次変化がキャンセルされ、より高精度で同位体比が測定できる。

【0034】なお、本実施例では、光吸収スペクトル強度比の検出に、半導体レーザ1の発光波長が波数6253.73 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトルと、同じく発光波長が波数6253.90 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトルとを用いたが、この組合せ以外にも、発光波長が波数6254.67 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトルと、発光波長が波数6255.14 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトル、発光波長が波数6255.58 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトルと、発光波長が波数6255.11 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトル、発光波長が波数6257.29 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトルと、発光波長が波数6257.51 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトル、発光波長が波数6258.88 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトルと、発光波長が波数6258.64 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトル、発光波長が波数6261.01 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトルと、発光波長が波数6260.80 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトル、発光波

長が波数6261.65 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトルと、発光波長が波数6261.83 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトル、発光波長が波数6252.77 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトルと、発光波長が波数6252.63 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトル、発光波長が波数6251.77 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトルと、発光波長が波数6251.32 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトル、発光波長が波数624

10 9.67 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトルと、発光波長が波数6249.98 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトル、発光波長が波数6228.69 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトルと、発光波長が波数6228.44 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトル、発光波長が波数6231.72 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトルと、発光波長が波数6232.03 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトル、発光波長が波数6233.19 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトルと、発光波長が波数6233.77 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトル、発光波長が波数6226.35 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトルと、発光波長が波数6226.59 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトル、発光波長が波数6223.13 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトルと、発光波長が波数6222.79 ± 0.2 [cm<sup>-1</sup>] のときの<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>の光吸収スペクトルを用いても良く、上記同様、好適な結果が得られる。

【0035】また、本実施例では、一個の半導体レーザ1を温度制御してその発光波長を掃引したが、半導体レーザ1の駆動電流を制御して夫々の波数近辺を掃引する構成にても良く、あるいは、半導体レーザ1を二個用いて夫々の波数近辺のレーザ光を同時に発振させて、試料セル2内に交互に入射させても良い。

【0036】更に、半導体レーザ1の周波数変調は電流変調により行っているが、外部にEO変調器(Electro-Optic Modulator)を設けて変調しても良い。

【0037】このように、本実施例では、<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>ガスの光吸収強度が強く、且つ、<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>ガスとの相互影響や水分等の影響を受けない二種類のスペクトル強度をロックイン増幅器6で測定するようにしたので、外乱の影響を除去することができる。

【0038】また、発光スペクトル幅が非常に狭く、小型で信頼性の高い近赤外域の半導体レーザ光を波長可変光源とし、しかもこれをほぼ100%を利用してロックイン増幅器6で測定しているため、同位体比を高精度且つ高感度で測定することができ、信頼性の高い炭素同位体分析装置を実現することができる。

【0039】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の

炭素同位体分析装置では、小型で信頼性が高く、近赤外域のスペクトル幅が非常に狭い半導体レーザを波長可変光源として用い、且つ、その発光波長を適度に近接した特定の波数のものにしたので、炭素同位体相互の吸収の影響や、水分等のスペクトルの影響を受けることなく、 $^{12}\text{CO}_2$  と  $^{13}\text{CO}_2$  との同位体比を高精度、高感度に同位体比をトレースすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用する炭素同位体分析装置の一実施例を示すブロック図である。

【図2】本実施例により測定された  $\text{CO}_2$  の赤外吸収スペクトル図である。

【図3】従来の同位体分析装置の一例を示すブロック図である。

【図4】(a) は  $^{12}\text{CO}_2$  の赤外吸収スペクトル図、

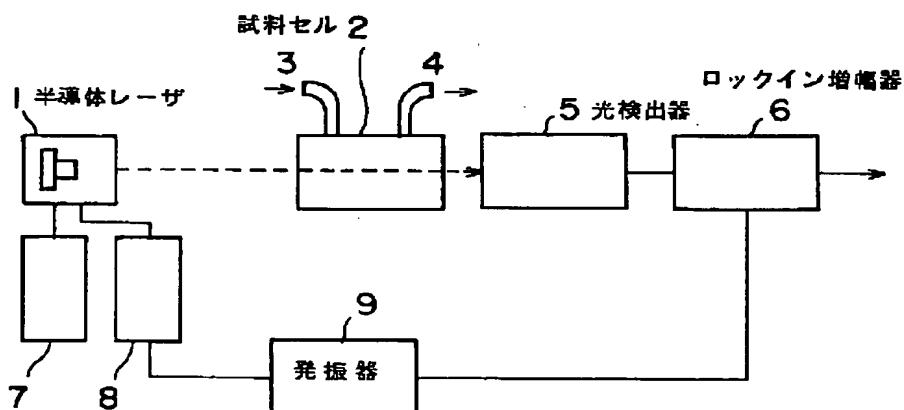
(b) は  $^{13}\text{CO}_2$  の赤外吸収スペクトル図である。 \*

\* 【図5】従来の同位体分析装置により測定された  $\text{CO}_2$  の赤外吸収スペクトル図である。

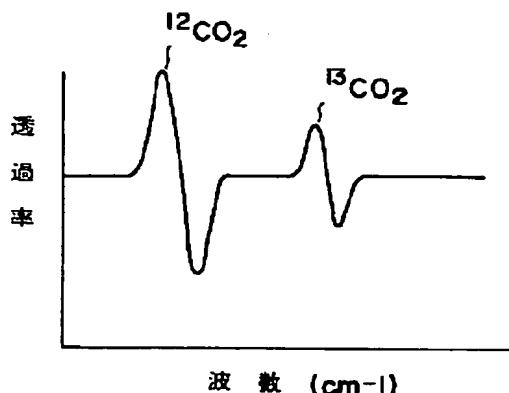
【符号の説明】

- 1 半導体レーザ
- 2, 11 試料セル
- 3, 12 試料ガス導入口
- 4, 13 試料ガス排出口
- 5 光検出器
- 6 ロックイン增幅器
- 7 温度制御部
- 8 電流制御部
- 9 発振器
- 10 ランプ
- 15 ミラー
- 16 回折格子
- 17 スリット

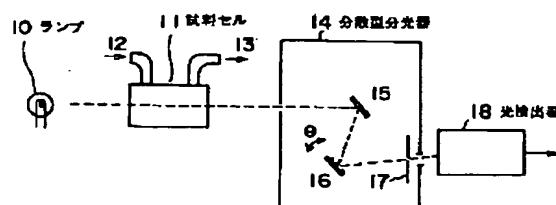
【図1】



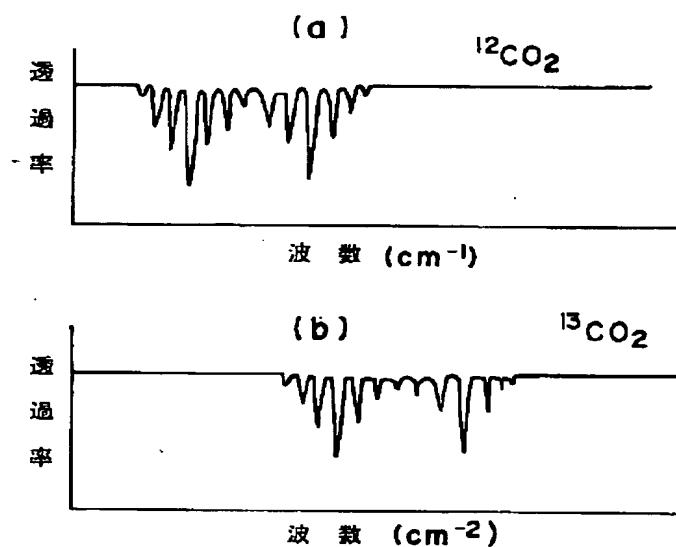
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

